

WATER-BASE DISPERSION OF FINE POLYMER PARTICLE CONTAINING FINE FUNCTIONAL SOLID PARTICLE AND PRODUCTION THEREOF

Patent number: JP10298294
 Publication date: 1998-11-10
 Inventor: SHIYUU KENKI; HIROSE SHOICHI
 Applicant: TAISEI KAKO KK
 Classification:
 - international: C08J3/03; C08J3/075; C09C3/10
 - european:
 Application number: JP19970104703 19970422
 Priority number(s):

View INPADOC patent family

Abstract of JP10298294

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-base dispersion which has a good water dispersibility and gives a coating film having a good water resistance by forming a dispersion contg. fine polymer particles each of which comprises a core particle comprising a hydrophobic polymer having a specified amt. of functional groups dissociable into cations or anions and fine functional solid particles dispersed therein in a submicron order and a shell contg. a neutralization product of a polymer having functional groups dissociable into cations or anions.

SOLUTION: This dispersion contains fine polymer particles each of which comprises a core particle mainly comprising a hydrophobic polymer (A) with a content of functional groups dissociable into cations or anions of 0.5 meq/g or lower and fine functional solid particles dispersed therein in an average particle size of 1 μ m or lower and a 90% accumulation particle size of 3 μ m or lower and a shell contg. a neutralization product of a polymer (B) with a content of functional groups dissociable into cations or anions of 1-5 meq/g. The amts. of polymers A and B satisfy the relation: $0.1 \leq Ma / (Ma + Mb) \leq 0.8$ (Ma and Mb are the wts. of A and B, respectively). The fine polymer particles dispersed in this dispersion has an average particle size of 2 μ m or smaller.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-298294

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 8 J 3/03

C 0 8 J 3/03

3/075

C 0 9 C 3/10

C 0 9 C 3/10

審査請求 有 請求項の数5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-104703

(22) 出願日 平成9年(1997)4月22日

(71) 出願人 592161213

大成化工株式会社

東京都葛飾区西新小岩3丁目5番1号

(72) 発明者 周 建暉

東京都葛飾区西新小岩4丁目30番2号 ユ
ネックスビル201号

(72) 発明者 広瀬 正一

千葉県浦安市猫実2丁目10番1号 第2浦
安寮213号

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54) 【発明の名称】 機能性固体微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 機能性固体微粒子が高分子中にサブミクロンオーダーの粒径にまで分散され、また、高分子微粒子が水中において十分安定に分散し、且つ耐水性の良好な塗膜を形成できるような、機能性固体微粒子を含む高分子微粒子の水性分散体を提供する。

【解決手段】 カチオン若しくはアニオンに解離可能な官能基の含有量が0.5 meq/g以下である疎水性高分子(A)と該疎水性高分子(A)に平均粒子径1 μm以下、90%累積粒子径3 μm以下で分散する機能性固体微粒子(C)とを主成分とするコア部、及びカチオン若しくはアニオンに解離可能な官能基の含有量が1 meq/g以上、5 meq/g以下である高分子(B)の中和物を含むシェル部から構成される、機能性固体微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン若しくはアニオンに解離可能な官能基の含有量が 0.5 meq/g 以下である疎水性高分子(A)と該疎水性高分子(A)に平均粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、90%累積粒子径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下で分散する機能性固体微粒子(C)とを主成分とするコア部、及びカチオン若しくはアニオンに解離可能な官能基の含有量が 1 meq/g 以上、 5 meq/g 以下である高分子(B)の中和物を含むシェル部から構成され、高分子微粒子に含まれる疎水性高分子(A)と高分子(B)との組成比が、 $0.1 \leq M_a / (M_a + M_b) \leq 0.8$

(ここで、 M_a は疎水性高分子(A)の重量を表し、 M_b は高分子(B)の重量を表す)である、機能性固体微粒子を含有し平均粒子径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、90%累積粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である高分子微粒子の水性分散体。

【請求項2】 機能性固形微粒子(C)が顔料である請求項1記載の高分子微粒子の水性分散体。

【請求項3】 ①機能性固体微粒子(C)及び疎水性高分子(A)を混練し、機能性固体微粒子が $0.001 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ に分散された固形状の分散体とし、

②次いで、上記固形状の分散体及び高分子(B)を有機溶媒に添加し、混合溶解した後に、

③中和及び転相操作を行い、

④その後、有機溶媒を除去する工程から成ることを特徴とする、請求項1に記載の機能性固体微粒子含有高分子微粒子の水性分散体の製造方法。

【請求項4】 ①機能性固体微粒子(C)を疎水性高分子(A)の有機溶剤溶液中に添加し機能性固体微粒子を $0.001 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の大きさに分散させ、

②次いで、上記有機溶剤溶液中に高分子(B)を添加し、混合溶解した後に、

③中和及び転相操作を行い、

④その後、有機溶媒を除去する

工程から成ることを特徴とする、請求項1に記載の機能性固体微粒子含有高分子微粒子の水性分散体の製造方法。

【請求項5】 固形状の分散体が固形状のチップである請求項3に記載の水性分散体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機能性固体微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体及びその製造方法に関するものであり、特に、機能性固体微粒子がサブミクロンのオーダーの粒度で含有されている高分子微粒子の安定な水性分散体及びその製造方法に関する。本発明による機能性固体微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体は、化粧品、情報記録に関連する材料、フラットディスプレイ等の表示に関係する材料などの分野、その他これまで染料を用いざるを得なかったあらゆる技術分野における新規材料としての利用が期待される。さら

に、本発明によれば、水中における分散性が極めて良好な高分子微粒子の分散体が提供でき、また本発明による機能性固体微粒子を含有する高分子微粒子を用いることにより、耐水性の良好な塗装膜を提供することができる。

【0002】

【従来の技術】機能性固体粒子を高分子の被膜でカプセル化することは、既にマイクロカプセルの技術分野で長い開発の歴史があり、製薬、感圧記録紙などの分野で実用化されている。このような従来の用途では、単に機能性の固体粒子が高分子被膜でカプセル化されていれば実用面において大きな問題はなく、固体粒子を確実にカプセル化すること、固体粒子をサブミクロンオーダーにまで微粒子化したものをカプセル化すること、並びにこのような固体微粒子をカプセル化した高分子微粒子を塗膜にし、且つその塗膜自体にも色々な特性を持たせること等についてまでの要請はなかった。

【0003】しかし、近年、エレクトロニクス、情報記録材料、化粧品などの分野では、従来のマイクロカプセルに対し、より一層の高性能化、高機能化の要請が高まってきている。例えば、まず、液晶カラーフィルターにおいては、感光性レジストの中に顔料を分散させ、フォトリソグラフィーの技法を用いてパターン状にカラーフィルター層を形成することが行われている。しかしながら、かかる従来の手法では、顔料がレジスト材料の中に単に分散された状態になっているため、露光部分中にも感光性レジストに覆われていない顔料が露出して存在しており、この感光性レジストに覆われてない露出顔料が現像時の未露光部分の洗浄の際に洗い落とされ、液晶の色再現性などに悪影響を及ぼすという問題があった。そこで、前記問題を解決し、且つより高解像の液晶を形成するために、サブミクロンオーダーにまで分散された顔料の微粒子を感光性高分子で覆う技術が強く求められている。また、インクジェットプリンターの分野では、印刷物の耐水性、耐候性などを改良するために、従来の染料をベースとするタイプから顔料系への転換が大きな課題となっている。このように、従来の染料系のインクでは得られない安定性、耐水性及び耐候性などに優れた高精細度の印字を可能とするインキを供給するために、サブミクロンオーダーの粒径を有する顔料微粒子をフィルム形成能を持った薄い高分子層で覆う技術についても必要となってきた。

【0004】一方、化粧品の分野では、例えばファンデーションの場合には紫外線をできるだけカットし、且つ透明性をできるだけ向上させるために、紫外線吸収剤及び酸化チタンなどを超微粒子化し、その外側を成膜材料でカプセル化する手法が極めて有効であると考えられる。また、口紅の場合においては、顔料が高分子によりカプセル化されているのであれば、落ちない、色移りしないなどの要望に応えることができる。更に、現在溶剤

系の樹脂に顔料を分散させて製造されるマニキュアの場合には、特に黄色系の顔料が溶剤と一緒に爪に浸透し爪を黄色に着色させるという問題が指摘されており、かかる問題を解決し、且つより光沢性、耐久性に優れたマニキュアの製造のために、顔料をサブミクロンオーダーの微粒子に分散させ、その周りを耐水性、耐摩耗性に優れた高分子樹脂で覆われたものが求められている。更に、上記の他に、自動車ガラス用の紫外線カットコーティング剤などの分野においても、紫外線吸収剤が高分子カプセルに含有され、且つ透明性が高く耐久性の良い塗膜の要求が強くなっており、また、特殊な防虫剤をカプセル化した防虫塗料などの開発にも役に立つと考えられる。

【0005】このように、上記した分野における様々な要請に対応するためには、機能性固体材料をサブミクロンオーダーひいては分子サイズにまで限りなく安定に微粒子化しその周りを確実に高分子被覆でカプセル化した、機能性固体微粒子を含有する高分子微粒子の存在が不可欠であり、またそのみならず、それぞれの用途に応じて機能性固体微粒子を含有する高分子被覆自体にも種々の特性を持たせる必要性が生じてきた。

【0006】これまで、かかる機能性固体微粒子を含有する高分子微粒子の製造法について、たとえば固体微粒子が顔料の場合には、(1) 予め調製された固体微粒子が分散したポリマー溶液を相分離する方法、(2) 固体微粒子表面でモノマーを重合させて、生成ポリマーでカプセル化する方法、及び(3) 油性有機モノマーに顔料粒子を懸濁させたものを水中に乳化法で分散させ、そのまま油性開始剤を用いて重合させる、いわゆる「懸濁重合」法、などの方法が提案されている。

【0007】(1)の方法は、無機粒子を含むマイクロカプセルの製造に使用されるものであり、例えば、

(a) 芯物質(粒子)を分散した水溶性高分子の水溶液にアルコール、アセトンなどのような、高分子の非溶媒を加えるか、または無機電解質を加えることによって高分子の相分離を生起させ、芯物質をカプセル化する(単純コアセルベーション法)方法、及び(b) 高分子の有機溶媒溶液を用い、この中に芯物質を分散したのち、高分子をなんらかの方法で濃厚な高分子相として相分離させ、芯物質をカプセル化する方法等の方法が用いられる。しかしながら、これら(a)または(b)の方法によってポリマーカプセル化顔料を製造する場合には、粒径の大きな顔料しか得ることができず、サブミクロンないし数ミクロンオーダーのポリマーカプセル化顔料の微粒子を製造することは非常に困難である。またこのポリマーカプセル化顔料の製造工程中に得られるエマルジョンは、溶媒を含んでいるため、完全な水性の分散体とは言えないだけでなく、攪拌速度、pH変化温度などの外的な因子によって沈降・凝集・融着などを起こし、安定な水性分散体には程遠いものである。

【0008】(2)の方法はユニークであるが、粒子表面で選択的に重合を起させるために、あらかじめ粒子表面にヒドロキシプロピルセルロース誘導体や界面活性剤モノマーなどの特定の物質を吸着させた後、重合を行なわせる必要があるため、壁物質の素材の選択の点で大きな制限があり、また得られたカプセル化顔料の水媒体中での分散安定性も不十分である等の問題点があった。

【0009】(3)の方法は、重合トナーと称せられている、トナーを重合プロセス中に形成せしめられた如きものの分野などの工業的な規模での実績のある方法であるが、この方法によって得られる複合粒子の平均粒径は5~10 μ mの範囲にあるものが多く、サブミクロンの粒径の複合粒子の製造は極めて困難である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の技術からでは、機能性固体微粒子が高分子中にサブミクロンオーダーの粒径にまで分散されているだけでなく、水中において十分安定に分散し、且つ耐水性の良好な塗膜が形成できるような、機能性固体微粒子を含む高分子微粒子の水性分散体の製造は不可能であった。そこで、本願発明は、機能性固体微粒子が高分子中にサブミクロンオーダーの粒径にまで分散され、また、高分子微粒子が水中において十分安定に分散し、且つ耐水性の良好な塗膜を形成できるような、機能性固体微粒子を含む高分子微粒子の水性分散体を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、カチオン若しくはアニオンに解離可能な官能基の含有量が0.5meq/g以下である疎水性高分子(A)と該疎水性高分子(A)に平均粒子径1 μ m以下、90%累積粒子径3 μ m以下で分散する機能性固体微粒子(C)とを主成分とするコア部、及びカチオン若しくはアニオンに解離可能な官能基の含有量が1meq/g以上、5meq/g以下である高分子(B)の中和物を含むシェル部から構成され、高分子微粒子に含まれる疎水性高分子(A)と高分子(B)との組成比が、

$$0.1 \leq M_a / (M_a + M_b) \leq 0.8$$

(ここで、 M_a は疎水性高分子(A)の重量を表し、 M_b は高分子(B)の重量を表す)である、機能性固体微粒子を含有し平均粒子径が2 μ m以下、90%累積粒子径が5 μ m以下である高分子微粒子の水性分散体に関する。

【0012】また、本発明は、①機能性固体微粒子(C)及び疎水性高分子(A)を混練し、機能性固体微粒子が0.001~1 μ mに固形状の分散体とし、②次いで、上記固形状の分散体及び高分子(B)を有機溶剤に添加し、混合溶解した後に、

③中和及び転相操作を行い、

④その後、有機溶媒を除去する

工程から成ることを特徴とする、前記機能性固体微粒子

含有高分子微粒子の水性分散体の製造方法に関する。

【0013】更に、本発明は、①機能性固体微粒子(C)を疎水性高分子(A)の有機溶剤溶液中に添加し機能性固体微粒子を0.001~1 μ mの大きさに分散させ、

②次いで、上記有機溶剤溶液中に高分子(B)を添加し、混合溶解した後に、

③中和及び転相操作を行い、

④その後、有機溶媒を除去する

工程から成ることを特徴とする、前記機能性固体微粒子含有高分子微粒子の水性分散体の製造方法に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】

機能性固体微粒子(C)

本発明において使用される機能を有する固体微粒子

(C)としては、通常の無機顔料、有機顔料、機能性色素(多色性色素、示温色素、感圧(熱)色素)、各種の紫外線吸収剤、酸化防止剤(還元剤)及びカビ防止剤などが挙げられるが、特にこれらに限られた訳ではない。

【0015】より具体的に、無機顔料の例としては、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、酸化チタン、雲母、タルクなどが挙げられる。有機顔料の例としては、モノアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料などが挙げられる。機能性色素、特にカラー液晶表示用に多く用いられる二色性色素の例としては、アゾベンゼン、ジスアゾベンゼン、トリスアゾベンゼン、4-ジメチルアミノ-トリスアゾベンゼン、4-ジメチルアミノ-4'-ニトロ-トリスアゾベンゼン、1,4-ビスアニリノアニメラキノンなどが挙げられる。

【0016】紫外線吸収剤としては、フェニルサリシレート、4-*tert*-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。酸化防止剤の例としては、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ステアリン酸エステル、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,5-ジ-*tert*-ブチルハイドロキノン、*tert*-ブチルカタコール、2-*tert*-ブチル-5-メチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)*n*-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート4,4',6,6'-テトラ-*tert*-ブチル-2,2'-エチレンジフェノール、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネートなどが挙げられる。カビ防止剤の例として

は、10,10'-オキシビスフェノキシアルシン(略称OBPA)、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、N-ジメチル-N'-フェニル-N'-フルオロジクロロメチルチオ-スルファミド、チアベンダゾールなどが挙げられる。

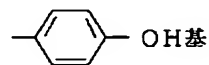
【0017】これらの機能を有する固体微粒子の粒径は固体微粒子を疎水性高分子(A)に分散した時点において、固体微粒子の平均粒子径が1 μ m以下、90%累積粒子径(全粒子中、90%の粒子が包含される粒子径)が3 μ m以下であることが必要である。好ましくは、平均粒径が0.5 μ m以下、90%累積粒子径が1 μ m以下であることが良い。該粒子径の下限は限りなく小さいことが好ましいのは云うまでもないが、分子を構成する原子の原子間距離が1~2オングストローム即ち10⁻⁸cmのオーダーであり、ミクロン単位に直すと0.1~0.2 μ mすなわち0.0001~0.0002 μ mであることからすると、その限度は分子に着目した場合0.0001~0.001 μ m以下にはなり得ない。従って分子状態まで分散せしめること即ち0.001 μ mが下限となる。

【0018】疎水性高分子(A)

本発明で使用される疎水性高分子(A)としては、酸または塩基による中和によってイオン性基に解離可能な官能基の含有量が0.5meq/g、25℃での水に対する溶解度が1g/100ml以下、且つ有機溶媒中に可溶であれば特に制限はない。この疎水性高分子の例としては、ポリスチレンなどのビニル系単量体の重合体、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル酸系エステルの重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体などのビニル系共重合体、セルロースアセテートブチレート、ニトロセルロースなどのセルロース系重合体、ポリウレタン樹脂、及び共重合ポリエステル樹脂などが挙げられるが、特にこれらに限られた訳ではない。この疎水性高分子(A)の分子量は、ポリスチレン換算のMwが5,000以上、好ましくは10,000以上であり、ガラス転移温度が5℃以上である素材が好ましく使用される。

【0019】本発明で使用される疎水性高分子(A)は、ある一定限度内で、酸またはアルカリによる中和によってイオン性基に転換可能な官能基、たとえば、-COOH基、-SO₃H基、-NH₂基、-NR₂基(Rはアルキル基)、

【外1】



などを含有していても良いが、この官能基の含有率は疎水性高分子(A)の乾燥重量当り0.5meq/g以下であることが必要である。この値が0.5meq/gを超えると、疎水性高分子(A)の粘度が高くなるため作

業性が悪化し、また本発明の固体微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体から得られる塗膜の耐水性が不良となり好ましくない。疎水性高分子(A)は、上に述べたようにイオン性基に転換可能な官能基をある一定限度内に含有するものであるが、この官能基の他に非イオン性親水性基を少量含んでもよい。親水性基の種類としては、 $-(CH_2CH_2O)_n-$ 基、 $RO-(CH_2CH_2O)_n-$ 基、 $-OH$ 基、 $-CONH_2$ 基、 $-CONR_2$ 基(Rはアルキル基)、 $-SONH_2$ 基などが例として挙げられる。これらの親水性基の許容される含有率は疎水性高分子Aの総重量に対して、10重量%以下である。

【0020】本発明の機能性固体微粒子(C)を疎水性高分子(A)に平均粒子径 $1\mu m$ 以下、90%累積粒子径が $3\mu m$ 以下に分散させる方法としては、例えば、

(1) 固体微粒子(C)と疎水性高分子(A)のペレット状固形物又は粉末、或いは該高分子が溶解している有機溶剤溶液若しくは水溶液を混合し、強いせん断力を加えて固体微粒子(C)を $0.001\sim 1\mu m$ まで分散する方法。

(2) 固体微粒子(C)を疎水性高分子(A)の有機溶剤溶液若しくは水或いは含水有機溶剤の溶液に加え、サンドグラインダーにて分散し、必要に応じて、超高速遠心分離器により粗大粒子を除去する方法が使用される。

【0021】(1)の方法をもっと具体的に説明すると、上記(1)記載の混合物に必要な応じて分散剤、ワックス、酸化防止剤、溶剤又は水などを添加し、オープン若しくは加圧ニーダー或いはヘンシェルミキサーなどの混合混練機で、常温または疎水性高分子(A)の軟化点以上まで昇温して均一に混合、混練した後、得られたブロック状或いは粉末状或いはスラリー状の混練物を二本ロールでシート状に伸ばし、得られたシートを折り畳み再度ロールに供給し、再びシードにする作業を繰り返し行い、固体微粒子(C)の平均粒子径が $1\mu m$ 以下、90%累積粒子径が $3\mu m$ 以下になるまで続ける。この方法によって固形微粒子の含有量が50wt%前後の分散体を得ることができる。固形微粒子が顔料の場合、乾燥顔料の変わりに顔料の水懸濁液を濃縮したプレスケーキを使用してもよい。このプレスケーキに直接疎水性樹脂又はその有機溶剤溶液を入れて混練し、顔料の周りの水を疎水性樹脂又はその有機溶剤溶液と置き換えることによって、含水量の少ない固形の顔料分散体を得られる。(2)の方法をもっと具体的に説明すると、まず固体微粒子(C)を疎水性高分子(A)の有機溶剤の溶液中に添加し、また必要に応じて、分散剤、ワックス、酸化防止剤を添加して予備混合を行う。この混合物を同体積のジルコニウムビーズと一緒に高速サンドグラインダーに入れて2時間程度分散する。次にジルコニウムビーズを濾過し、得られる分散液の粘度を1ポイズ前後に調

整した後、超高速遠心分離器に入れて、回転速度1万rpm以上の条件にて粗大粒子を遠心分離する。以上の方法によって、固体微粒子(C)の平均粒子径が $1\mu m$ 以下、90%累積粒子径が $3\mu m$ 以下の分散液が得られる。

【0022】高分子(B)

本発明で使用される高分子(B)としては、酸または塩基による中和によってカチオンもしくはアニオンのイオン性基に解離可能な官能基を、その乾燥重量当り $1meq/g$ 以上、 $5meq/g$ 以下含有することが必須条件である。また、疎水性高分子(A)と高分子(B)がお互いに如何なる比率で混合しても相溶することが望ましい。イオン性基に解離可能な官能基としては、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-OPO(OH)_2$ などの酸性の官能基、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基などの塩基性官能基が挙げられる。塗膜の耐水性、塗布設備の錆防止の観点からカルボキシル基がより好適に使用される。イオン性基に解離可能な官能基が $1meq/g$ 未満の場合には、本発明の方法で得られる固体微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体の粒径が粗大化し、経時的に沈降や凝集が起きるために問題である。イオン性基に解離可能な官能基が $5meq/g$ を超える場合、本発明の方法で得られる固体微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体から得られる塗膜の耐水性が不良となり、問題である。上記に挙げられたイオン性基の他に、 $-OH$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-H$ 、 $-CONH_2$ などの非イオン性親水性基も、本発明の水性分散体の耐水性などの物性を影響しない範囲で含まれてもよい。

【0023】高分子(B)の具体的な例としては、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体の加水分解物、スチレン-無水マレイン酸共重合体と一価アルコールの反応生成物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルとアクリル酸及びメタクリル酸の共重合体、カルボン酸基を含有するポリウレタン、スルホイソフタル酸ナトリウム塩を共重合成分とする共重合ポリエステル、カルボン酸基を含有するポリウレタン-アクリルグラフト共重合体などのような例が挙げられるが、特にこれらに限られたものではない。高分子(B)の分子量については、ポリスチレン換算で $Mw=3,000\sim 500,000$ の範囲が好ましく、より好ましくは $Mw=5,000\sim 100,000$ の範囲にあるがよい。高分子(B)のガラス転移温度については、本発明の固体微粒子を含有する高分子微粒子の最終的な用途での要求特性に応じて最適の値が選択されるものであり、特に制限されるものではない。また、高分子(B)は単一の高分子成分から成る必要は必ずしもなく、複数の高分子成分の混合物であってもよい。なお、混合物の場合には、一方の高分子成分のイオン性基に転換可能な官能基の含有率が $5meq/g$ を超えていても

よく、混合物全体として、上記官能基含有量が1 meq/g以上、5 meq/g以下の範囲にあればよい。

【0024】高分子(A)と高分子(B)の組成比
本発明の水性分散体に含まれる高分子(A)と高分子(B)の組成比は

$$0.1 \leq Ma / (Ma + Mb) \leq 0.8$$

(ここで、Maは疎水性高分子(A)の重量を表し、Mbは高分子(B)の重量を表す)の範囲にあることが必要である。Ma/(Ma+Mb)が0.1未満の場合には、本発明の固体微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体における粒子径は小さく、分散安定性も問題ないが、この水性分散体から得られる塗膜の耐水性が不良となり問題である。Ma/(Ma+Mb)が0.8を超える場合には、固体微粒子を含有する高分子微粒子の粒子径が粗大化する傾向があり、経時的に沈降や凝集が起り問題となる。

固体微粒子(C)の含有量

本発明の水性分散体中に含まれる機能性固体微粒子(C)の量は、固体微粒子の種類及び水性分散体の用途に応じて決めるものであるが、一般的に本発明の水性分散体の乾燥総重量に対し、固体微粒子(C)の量が65 wt%以下であることが好ましい。より好ましくは50 wt%である。機能性固体微粒子(C)の含有量が65 wt%を越える場合、得られる固体微粒子を含有する高

メチルエチルケトン	120 g
イソホロンジイソシアネート	180 g
ポリカプロラクトンジオール(数平均分子量2000)	360 g
ジメチロールプロピオン酸	38 g

続いて、12 gのメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルを添加し、90℃で2時間反応を続けた。その後、20 gのエタノールと0.1 gのジブチルすずジラウレート(すず)を添加し、更に2時間反応させ、次に冷却後270 gのメチルエチルケトンで希釈した。このようにして、不揮発分60%の二重結合含有ウレタン樹脂を得た。次に、

1. ビニル単量体混合物

スチレン	60 g
アクリル酸ブチル	90 g
アクリル酸	60 g

2. 開始剤溶液

アゾビスイソブチロニトリル	12 g
ノフマMSD(重合調整剤、日本油脂(株)製)	5 g
メチルエチルケトン	150 g

このようにして、アクリル-ウレタングラフト共重合体のMEK溶液を得た。この樹脂溶液であるワニスの固形分、粒度、酸価(ワニススペース)はそれぞれ49.8%、1.3ボイズ、50.2 mg-KOH/gであった。

【0028】実施例1

ニトロセルロース樹脂(NC. RS 1/4(FQ綿))45重量部と有機顔料(大日精化工業製8040

分子微粒子の水性分散体の安定性が悪くなり、実用上問題となる。

【0025】本発明の機能性固体微粒子を含有する高分子微粒子の平均粒子径は、2 μm以下、90%累積粒子径が5 μm以下であることが必要である。より好ましくは平均粒子径が1 μm以下、90%累積粒子径が3 μm以下である。平均粒子径が2 μm以上、或いは90%累積粒子径が5 μm以上になる場合、本発明の水性分散体から得られる塗膜の特徴である透明性、高光沢が損なわれるだけでなく、粒子がお互いに融着して均一な塗膜を作るため、粒子が大きくなり、この融着が不十分になると、塗膜の耐水性、耐摩耗性なども悪くなる可能性がある。

【0026】

【実施例】以下に実施例、比較例および試験例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0027】合成例1

(高分子(B)の合成)

還流冷却器、滴下ロート、温度計、攪拌装置を備えた2リットル四ッ口フラスコに下記の原料を仕込み、内温を90℃に制御しながら、窒素雰囲気中で3時間反応させた。

上記と同じ反応装置をもう一基設置し、得られた二重結合含有ウレタン樹脂150 gと100 gのメチルエチルケトン(すず)を仕込み、沸点まで昇温した。沸点を保持したまま下記組成のビニル単量体混合物とラジカル重合開始剤を別々に2時間かけて滴下した。

レッド)45重量部をオープン型ニーダーで5分間、均一に混合した後、可塑剤(フタル酸ジブチル)10重量部を加えて混練を15分間続け、ブロック状のコンパウンドを得た。このコンパウンドを二本ロール(井上製作所製)に供給し、13.6重量部の酢酸ブチルを添加してコンパウンドに流動性を付与してシート状に成形した後、得られたシートを折りたたみ再度シート状に成形する作業を50回繰り返した。得られたシートをベレタイ

ザーで約3mm角のキュービック状のチップにカッティングを行ない、顔料含有率45wt%のマスターチップを得た。500mlのビーカーに80gのこのマスターチップと150gの合成例1において得られた樹脂溶液及び50gのメチルエチルケトンを添加した後、ディスパーで3時間攪拌し、均一な顔料分散体を得た。この分散液中の顔料粒子の平均粒子径は以下の方法より測定した。まず、分散液をアプリケーションにてポリエチレンシート上に塗布し、常温乾燥後、厚さ50 μ mのフィルムを得た。このフィルムをダイヤモンドカッターによって超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡(TEM)

(株)日立製作所製H-500)により電子顕微鏡写真を撮影した。写真中、約100個の粒子の粒径を測定し、数平均を求めた結果、平均粒子径は0.035 μ mであった。

【0029】2リットルのフラスコにこの分散体を仕込み、室温で攪拌しながら、28%アンモニア水15.2gを徐々に滴下し、中和操作を行なった。続いて300gのイオン交換水を徐々に滴下し、転相を起させた。攪拌をつづけながら、減圧にて有機溶剤を回収し、顔料微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体を得た。この水性分散体の不揮発分は33.3wt%、粘度は0.3ボイズであった。また、不揮発成分中に、顔料の含有率は23.2wt%(計算値)であった。顔料微粒子を含有する高分子微粒子の粒子径はレーザー光散乱法より測定した。使用計器は、日機装(株)製のMicrotracで、測定条件及び手順は以下の通りである。まず、高分子微粒子の水性分散体をイオン交換水にて、不揮発分が5%になるように希釈する。希釈サンプル5mlをサンプルセルに投入し、サンプルの濃度を示す“Signal Level”が0.8になるように更にイオン交換水で希釈する。なお、測定時間は600秒とし、計測回数を3回とする。平均粒子径としては、体積平均粒子径、面積平均粒子径、個数平均粒子径などがあるが、ここでは体積平均粒子径を採用した。以下の方法より測定した実施例1の高分子微粒子の平均粒子径は0.38 μ mであった。

【0030】実施例2

セルロースアセテートブチレート樹脂(Eastman Chemical社製、グレード名:CAB381-05)260gを512gのメチルエチルケトンに溶解した。次に、フタロシアニンブルー顔料(大日精化学工業社製、商品名:シアニンブルー5187)225g、分散剤(楠本化成製、商品名:ディスパロン4401-MZ)3g、ガラスビーズ(1mm ϕ)1200gを秤取り、上記のセルロースアセテートブチレート樹脂のメチルエチルケトン溶液に混合後、バッチ式サンドグラインダー(SG)にて回転数1600rpmの条件下で2時間分散した。次に500mlのビーカーを用意し、上記樹脂分散液216gと合成例1で得られた樹脂溶液1

84gを添加した後、ディスパーにて1時間攪拌し、均一な顔料分散体を得た。実施例1と同じ方法にて測定されたこの分散体中の分散粒子の平均粒子径は0.06 μ mであった。2リットルのフラスコにこの分散体を仕込み、室温で攪拌しながら、28%アンモニア水18.7gを徐々に滴下し、中和操作を行なった。続いて352gのイオン交換水を徐々に滴下し、転相を起させた。攪拌をつづけながら、減圧にて有機溶剤を回収し、顔料微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体を得た。この水性分散体の不揮発分は35.1wt%、粘度は0.3ボイズであった。また、不揮発成分中に、顔料の含有率は24.3wt%(計算値)であった。レーザー光散乱法による高分子微粒子の平均粒子径は0.45 μ mであった。

【0031】実施例3

実施例1の有機顔料を紫外線吸収剤の2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(住友化学製、グレード名:スミソープ110)に変更する以外は、実施例1と同じ配合及び操作で紫外線吸収剤含有量45wt%のマスターチップを得た。500mlのビーカーに100gのこのマスターチップと120gの合成例1において得られた樹脂溶液及び50gのメチルエチルケトンを添加した後、ディスパーで3時間攪拌し、均一な紫外線吸収剤分散体を得た。実施例1と同じ方法にて測定されたこの分散体中の分散粒子の平均粒子径は0.040 μ mであった。2リットルのフラスコにこの分散体を仕込み、室温で攪拌しながら、28%アンモニア水12.2gを徐々に滴下し、中和操作を行なった。続いて250gのイオン交換水を徐々に滴下し、転相を起させた。攪拌をつづけながら、減圧にて有機溶剤を回収し、紫外線吸収剤微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体を得た。この水性分散体の不揮発分は37.9wt%、粘度0.5ボイズであった。また、不揮発成分中に、顔料の含有率は28.1wt%(計算値)であった。レーザー光散乱法による高分子微粒子の平均粒子径は0.5 μ mであった。

【0032】実施例4

実施例1の有機顔料を酸化防止剤ジステアリルチオジプロピオネート(第一工業製薬製、グレード名:ラズミットSS)に変更する以外は、実施例3と同じ配合及び操作で、酸化防止剤を含有する高分子微粒子の水性分散体を得た。この水性分散体の性状値を表1に示す。

【0033】実施例5

実施例1の顔料をカラー液晶表示用二色性顔料(三井東圧化学社製、グレード名:SI-426(レッド))に変更する以外は、実施例1と同じ配合及び操作で、二色性顔料を含有する高分子微粒子の水性分散体を得た。この水性分散体の性状値を表1に示す。

【0034】実施例6

実施例1の顔料をかび防止剤チアベンダゾール(米メル

ク社製、グレード名：メタゾールTK-100、日本エム・エス・ティ（株）輸入）に変更する以外は、実施例1と同じ配合及び操作で、かび防止剤を含有する高分子微粒子の水性分散体を得た。この水性分散体の性状値を表1に示す。

【0035】実施例7

スチレン-アクリル酸エステル共重合樹脂（日立化成ポリマー（株）製、グレード名：テスロイド4203-50、不揮発分50%）100重量部とカーボンブラック（三菱化学社製、グレード名：MA100R）50重量部をオープン型ニーダで15分混合、混練し、ブロック状のコンパウンドを得た。このコンパウンドを二本ロール（井上製作所製）に供給して、シート状に成形した後、得られたシートを折りたたみ、再度シート状に成形する作業を50回繰り返した。得られたシートをベレタイザーで約3mm角のキュービック状のチップにカッティングを行ない、顔料含有率50wt%のマスターチップを得た。500mlのビーカーに100gのこのマスターチップ、60gのスチレン-アクリル酸共重合体（ジョンソンポリマー製、グレード名：ジョンクリル683、酸価150mg KOH/g、重量平均分子量Mw=8000）と120gの酢酸エチルを添加後、ディスパーで3時間攪拌し、均一な顔料分散体を得た。実施例1と同じ方法で測定されたこの分散体中の顔料粒子の平均粒子径は0.051 μ mであった。2リットルのフラスコにこの顔料分散体を全量仕込み、室温で攪拌しながら、28%NH₃のアンモニア水10gを徐々に滴下し、中和操作を行った。続いて250gイオン交換水を徐々に滴下し、転相を起させた。攪拌をつづけながら、減圧にて有機溶剤を回収し、顔料微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体を得た。この水性分散体の性状値を表1に示す。

【0036】実施例8

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂（UCC（株）製、グレード名：ビニライトVMCC）50重量部、有機顔料8040レッド45重量部、フタル酸ジオクチル5重量部と酢酸ブチル10重量部をオープン型ニーダに仕込み、15分混合混練してブロック状のコンパウンドを得た。このコンパウンドを実施例7と同様の方法で加工して、顔料含有率45wt%のマスターチップを得た。次いで実施例7と同じ配合及び操作方法で顔料微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体を得た。この水性分散体の性状値を表1に示す。なお、水に転相する前に透過型電子顕微鏡より測定した分散顔料の平均粒子径は0.032 μ mであった。

【0037】実施例9

実施例8の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂をセルロースアセテートブチレート樹脂CAB381-05に変更する以外は、実施例8と同じ配合及び操作で、顔料微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体を得た。この

水性分散体の性状値を表1に示す。なお、水に転相する前に透過型電子顕微鏡より測定した分散顔料の平均粒子径は0.030 μ mであった。

【0038】比較例1

セルロースアセテートブチレート樹脂（Eastman Chemical社製、グレード名：CAB381-05）380gを497gのメチルエチルケトンに溶解した。次にシアニンプルー5187を225g、分散剤ディスパロン4401-MZを3g、ガラスビーズ（1.5mm ϕ ）を1000gそれぞれ秤取り、これをセルロースアセテートブチレート樹脂のメチルエチルケトン溶液と一緒にバッチ式サンドグラインダー（SG）に仕込み、回転数1600rpmの条件下で2時間分散した。次に1リットルのビーカーを用意し、上記樹脂分散液350gと合成例1で得られた樹脂溶液60gを添加した後、ディスパーにて1時間攪拌し、均一な顔料分散体を得た。実施例1と同じ方法にて測定されたこの分散体中の分散粒子の平均粒子径は0.071 μ mであった。2リットルのフラスコにこの分散体を仕込み、室温で攪拌しながら、28%アンモニア水6.1gを徐々に滴下し、中和操作を行なった。続いて300gのイオン交換水を徐々に滴下し、転相を起させた。攪拌を続けながら、減圧にて有機溶剤を回収し、顔料微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体を得た。この水性分散体の不揮発分は39.4wt%、粘度は0.1ボイズであった。また、不揮発成分中に、顔料の含有率は21.0wt%（計算値）であった。レーザー光散乱法による高分子微粒子の平均粒子径は1.3 μ mであった。

【0039】比較例2

1リットルのビーカーに、実施例1で得られたマスターチップ40gと合成例1で得られた樹脂溶液330gを仕込み、ディスパーで3時間攪拌し、均一な顔料分散体を得た。透過型電子顕微鏡によって測定されたこの分散体中の分散粒子の平均粒子径は0.05 μ mであった。2リットルのフラスコにこの分散体を仕込み、室温で攪拌しながら、28%アンモニア水33.4gを徐々に滴下し、中和操作を行なった。続いて420gのイオン交換水を徐々に滴下し、転相を起させた。攪拌を続けながら、減圧にて有機溶剤を回収し、顔料微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体を得た。この水性分散体の不揮発分は31.5wt%、粘度は1.1ボイズであった。また、不揮発成分中に、顔料の含有率は88wt%（計算値）であった。レーザー光散乱法による高分子微粒子の平均粒子径は0.15 μ mであった。

【0040】比較例3

実施例1のニトロセルロース樹脂の替わりに、スチレン/アクリル酸共重合体ジョンクリル683（ジョンソンポリマー製、酸価150mg KOH/g、重量平均分子量Mw=8000）を使用し、それ以外は実施例1と同じ配合及び分散方法で顔料含有率45wt%のマスタ

ーチップを得た。500mlのビーカーに100gのこのマスターチップと80gの固形のスチレン/アクリル酸共重合体ジョンクリル683を仕込み、更に50gの酢酸エチルと70gのイソプロピルアルコールを添加した後、ディスパーで3時間攪拌し、均一な顔料分散体を得た。実施例1と同じ方法にて測定されたこの分散体中の分散粒子の平均粒子径は0.050 μ mであった。2リットルのフラスコにこの分散体を仕込み、室温で攪拌しながら、28%アンモニア水20.3gを徐々に滴下し、中和操作を行なった。続いて315gのイオン交換水を徐々に滴下し、転相を起させた。攪拌を続けながら、減圧にて有機溶剤を回収し、顔料含有高分子微粒子の水性分散体を得た。この水性分散体の不揮発分は35.1wt%、粘度は1.2ボイズであった。また、不揮発成分中に、顔料の含有率は25.0wt%（計算値）であった。レーザー光散乱法による高分子微粒子の平均粒子径は0.31 μ mであった。

【0041】比較例4

500mlのビーカーに100gのセルロースアセテートブチレート樹脂（Eastman Chemical社製、グレード名：CAB381-05）と80gのメ

チルエチルケトンを添加し、均一に溶解した。次に実施例2のサンドグライnder分散より得られた分散液216gをこのビーカーに添加した後、ディスパーにて1時間攪拌し、均一な顔料分散体を得た。1リットルのビーカーに、イオン交換水310g、乳化剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（花王（株）製、エマルゲン906）10gを添加し、ホモミキサー（回転数10000rpm）で攪拌しながら、上記顔料分散体を10分かけて徐々に添加し、水に乳化分散した。2リットルのフラスコにこの乳化分散液を仕込み、昇温、減圧にて有機溶剤を回収し、顔料微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体を得た。この水性分散体の不揮発分は40.0wt%、粘度は0.2ボイズであった。また、不揮発成分中に、顔料の含有率は23.3wt%（計算値）であった。レーザー光散乱法による高分子微粒子の平均粒子径は3.4 μ mであった。

【0042】表1に実施例1～9及び比較例1～4の構成ないし特性値をまとめて示した。

【0043】

【表1】

表1 実施例1～9、比較例1～4の構成及び特性値

	実 施 例									比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
固体微粒子 (C)の種類	有機顔料 8040 レッド	有機顔料 5187	紫外線 吸収剤	酸化 防止剤	二酸化 チタン	かび 防止剤	カーボン ブラック	有機顔料 8040 レッド	有機顔料 8040 レッド	有機顔料 5187	有機顔料 8040 レッド	有機顔料 8040 レッド	有機顔料 5187
疎水性高分子 (A)の種類	ニトロセル ロース	CAB	→	→	→	→	アクリル/アクリ ル共重合体	アクリル/アクリ ル共重合体	CAB	CAB	ニトロセル ロース	なし	CAB
高分子 (B)の 種類	アクリル/アクリ ル共重合体	→	→	→	→	→	アクリル/アクリ ル共重合体	アクリル/アクリ ル共重合体	→	アクリル/アクリ ル共重合体	→	アクリル/アクリ ル共重合体	なし
固体微粒子 (C)の樹脂の 分散方法	二酸化 チタン	SG法	二酸化 チタン	→	→	→	→	→	→	SG法	二酸化 チタン	→	SG法
A/(A+B) 重量比	0.33	0.38	0.43	0.43	0.33	0.33	0.46	0.46	0.46	0.82	0.098	0.0	1.0
粒子平均径 \bar{r}_w (μm)	0.38	0.45	0.50	0.53	0.40	0.27	0.55	0.42	0.47	1.3	0.15	0.31	3.4
不揮発分 (wt%)	33.3	35.1	37.9	37.8	33.3	33.3	38.1	39.0	38.3	39.4	31.5	35.1	40.0
粘度 (cP)	0.3	0.3	0.5	0.5	0.3	0.6	0.4	0.6	1.5	0.1	1.1	1.2	0.2
不揮発分中の 樹脂成分の 割合 (wt%)	23.2	24.3	28.1	28.1	23.2	23.2	31.3	28.1	28.1	21.0	8.8	25.0	23.3
注										A/(A+B)が 0.8以上	A/(A+B)が 0.1以下	水性分散体(A) は、沈降し ない	水性分散体(A) は、沈降し ない

【0044】実施例及び比較例より得られた機能性固体微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体について、以下の方法よりその安定性及び耐水性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0045】[I] 水性分散体としての安定性

(1) 機械安定性：水性分散体と同体積のガラスビーズ(1.5mmφ)をビーカーに添加し、ホモミキサーにて回転速度5000rpmで2時間攪拌した。ガラスビーズをろ過し、24時間静置した。目視にてこの静置液に沈降の有無を確認した。機械安定性は以下の2段階評価とした。

○……………沈降なし

×……………沈降あり

【0046】(2) 保存安定性：水性分散体を60℃にて3ヶ月静置した後、目視にて沈降の有無を確認した。また、レーザー光散乱法より静置前後の平均粒子径を測定した。保存安定性は以下の3段階評価とした。

○……………沈降なし、平均粒子径の増大が50%以内

△……………沈降なし、平均粒子径の増大が次の範囲にある
50%≦平均粒子径の増大≦100%

×……………沈降あり、或は沈降なしでも平均粒子径の増大が100%以上

【0047】[II] 水性分散体を塗膜とした場合の安定性

(3) 耐水性：水性分散体をガラス板に乾燥膜厚が約10 μ mになるようにバーコーターを使用して塗布し、60℃×3時間強制乾燥した後、更に常温にて1時間放置した。(造膜しない水性分散体にはブチルセロソルブを造膜助剤として使用した。)上記のテスト板を45℃の

温水に30分浸漬し、塗膜の状態を目視にて観察した。

○……………変化なし

△……………わずかなブリスターが発生

×……………全面ブリスター発生或は塗膜の一部が溶けた。

【0048】

【表2】

表2 評価結果

評価項目	実 施 例									比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	
機械安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	×	
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	
耐 水 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	

【0049】

【発明の効果】本発明により、機能性固体微粒子がサブミクロンオーダーに分散され、水中に安定的に存在し、且つ耐水性の良好な塗膜が形成できるような機能性固体微粒子を含有する高分子微粒子の水性分散体の製造が可能となった。そして、用途に応じて機能性固体微粒子

(C)を選択し、また本発明の疎水性高分子(A)及び高分子(B)を適宜組み合わせることによって、本発明の水性分散体に様々な機能を持たせることができるだけでなく、本発明の水性分散体からなる塗膜にも耐水性に加え種々の機械的特性を持たせることが可能となる。更に、上記の本発明の特徴を行かして、色々な分野での利用が期待される。例えば、インクジェットプリンターの分野では、従来の染料をベースにするインキから本発明の水性分散体からなる顔料ベースのインキに置き換える

ことができ、その結果、印刷物の安定性、耐水性及び耐候性が飛躍的に改良され、従来のインキでは得られなかった高精細度の印字が可能となる。また、化粧品の分野においては、本発明の水性分散体を用いると、紫外線をカットでき且つ透明性が改善されたファンデーションを製造することができ、また口紅に応用すれば、落ちない、色移りしないという特徴を有する口紅を得ることができる。そしてまた、マニキュアに用いた場合には、高光沢、耐久性に優れたマニキュアが得られるだけでなく、有機溶剤による爪の着色の問題も解決できる。更に、カラーフィルター、フラットディスプレイの製造においては、本発明の水性分散体を利用することで、高解像度且つ色再現性の良い液晶、ディスプレイが製造できる。